

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-113384
(43)Date of publication of application : 04.09.1979

(51)Int.CI. 601J 3/18

(21)Application number : 53-019658
(22)Date of filing : 24.02.1978

(71)Applicant : HITACHI LTD
(72)Inventor : SONOBE SHIGERU
KATO IWAO

(54) MULTI-WAVE SPECTROSCOPIC PHOTOMETER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enlarge the wavelength range to be measured and to reduce the cost by operating a plurality of self-scanning type detectors in a charge stored mode and by integrally processing the outputs of the detectors.

CONSTITUTION: The light emanating from its source 4 passes through an incident slit 5 and is diffracted by detectors 6a and 6b the resultant lights enter self-scanning type detectors 7 and 8. More specifically, the detector 7 receives a shorter wave light of $\lambda 1$ to λx , whereas the detector 8 receives a longer wave light of $\lambda x+1$ to λn such that the storage time T_s is obtained to have proper quantity of incident light and that the scanning operations are carried out in the order $\lambda 1 \rightarrow \lambda x$, $\lambda x+1 \rightarrow \lambda n$ by the scanning circuits of the detectors 7 and 8. The output signals of the detectors 7 and 8 are integrated as if the wavelength ranges of $\lambda 1 \rightarrow \lambda n$ are continuously scanned. Thus, it is possible to enlarge the wavelength range and to reduce the cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁(JP)
⑩公開特許公報(A)

⑪特許出願公開
昭54—113384

⑫Int. Cl.²
G 01 J 3/18

識別記号 ⑬日本分類
111 F 8

⑭内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)9月4日
7172—2G

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯多波長分光光度計

⑰特 願 昭53—19658

⑱出 願 昭53(1978)2月24日

⑲發明者 園部茂

勝田市市毛882番地 株式会社
日立製作所那珂工場内

⑳發明者 加藤慶

勝田市市毛882番地 株式会社

日立製作所那珂工場内

㉑出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5

番1号

㉒代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

発明の名称 多波長分光光度計

特許請求の範囲

1. 入射側スリットを経て分光器に入つた光を回折格子によつて波長分散を起こさせて自己走査形検出器に導入して光量を検出、測定する分光光度計において、上記回折格子は入射光の光軸上に少なくとも2個配置され、これらの回折格子の出射側に特定波長範囲に対応した少なくとも2個の自己走査形検出器を配置し、上記各検出器を同一または異なる蓄積時間により電荷蓄積モードで動作させ、かつ各検出器に与える走査信号に関連を持たせたうえ各検出器出力を処理する信号処理回路を備えたことを特徴とする多波長分光光度計。

2. 前記自己走査形検出器として第1から第3までの3個の検出器が配置され、前記信号処理回路が、 $\lambda_1 \sim \lambda_2$ の波長領域を走査する第1の検出器の出力信号と、 $\lambda_{m+1} \sim \lambda_n$ の波長領域を走査する第2の検出器の出力信号と、 $\lambda_r \sim$

λ_s の波長領域を走査する第3の検出器の出力信号とを切換え処理して第1から第3までの検出器で $\lambda_1 \sim \lambda_n$ の波長領域を連続走査可能とする信号処理回路であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多波長分光光度計。

3. 複数の前記の自己走査形検出器のうちの特定の検出器が、その検出器受光部の直前に透光除去用フィルタを備えた検出器であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多波長分光光度計。

発明の詳細な説明

本発明は、多波長分光光度計に係り、特に、入射側スリットを経て分光器室に入つた光を平行光束とし回折格子によつて波長分散を起こさせて自己走査形検出器に導入して光量を検出、測定する多波長分光光度計に関するもので、測定波長領域の拡大化と低価格化を図つたものである。

まず、従来技術とその問題点について述べる。自己走査形検出器(以下単に検出器と略称する)を用いる分光光度計は、電気的手段のみで波長走

査が行なえることから、従来の分光光度計には見られない優れた特徴を有しているが、この検出器を採用した分光光度計にも次のような不都合点があつて実用化を困難なものにしている。即ち、(1) 検出器のダイナミックレンジ（以下SN比という言葉で表わす）が小さいこと、(2)広い波長領域をカバーするためにはアバーチャエリアが長くて電子数の多い高価な検出器を用いなければならること、(3)短波長領域で迷光を受けやすく、かつその除去が困難であること、などの不都合点がある。

これをさらに詳述すると、例えば紫外（340 nm）～可視（900 nm）範囲の広い波長領域をカバーする分光光度計を構成しようとする場合、使用する光源と検出器の分光特性の関係が極めて重要となる。第1図はこれらの分光特性を示すもので、曲線1は光源のタンクステンランプの強度と波長との関係を示し、波長900～1100 nm附近にエネルギーのピークがある。曲線2は検出器の感度と波長との関係を示し、一般的のシリコンホトダイオード特性を示し、波長が約800 nmの

(3)

1000 ぐらいが限度である。この結果、長波長側でSN比をフルに利用しようとすると、波長340 nmの短波長側では、2～10程度のSN比が得られるのみである。

さらに不都合なことには、前述したように、光量の少ない短波長側では長波長光からの強い迷光を受けるが、迷光カットフィルタを挿入するという一般的手段は、この場合適用することは非常に困難である。なぜならば、自己走査形検出器では、受光素子の幾何学的位置が即ち波長位置であり、その寸法は数ミクロン～数十ミクロンであり、このためにフィルタも同じぐらいの寸法精度で位置合わせしなければならないからである。また、前述の波長領域を1個の検出器でカバーしようとすると、凹面回折格子として例えばR=200 mm, d=600本/mmを用いる場合は全長約66 mmのものを、R=100 mm, d=600本/mmという超小形のものを用いても全長約33 mmの検出器が必要となるが、市販のものは電子間のピッチが2.0～2.5ミクロンで、全長が30 mmぐらいが限度で

(5)

ところに感度のピークがある。従つて、曲線1と曲線2を合成して曲線3が得られるが、この曲線3より明らかのように、波長が800～900 nmの長波長側では光源強度と検出器感度との相乗効果により合成値は著しく大となり、一方、短波長側ほど合成値は小となり、かつ長波長光からの迷光が大となる。さらに、第1図には表わさなかつたが、回折格子の分光効率も乘じると、前述の紫外～可視の波長領域の短波長側と長波長側とでは、検出器の出力値に1対100ぐらいの開きを生じる結果になる。このような場合、走査形でない、従来の検出器では、スリット幅や検出器の利得を波長によつて任意に切換えれば良かつたが、自己走査形検出器では1素子当りの走査速度が数KHz～数MHzと非常に速いことから上記手段による補正は困難である。かつ、入射光の強度の大きいところで検出器出力は一定の飽和出力（通常数V）以下に限定され、微弱光のもとではMOSスイッチのスイッチングノイズ（数ミリV）以下の判別はできないから、そのSN比は一般的に200～

(4)

しかもこのクラスのものは非常に高価であることから、設計上、波長領域をせばめざるを得ないという不都合もある。

本発明の目的は、従来技術での上述の不都合を除去し、広い波長領域を良好に検出し得る応用性の高い多波長分光光度計を提供するにある。

本発明の特徴は、入射光の光軸上に2個あるいは2個以上の回折格子を配置し、各回折格子ごとの焦線上の特定波長範囲の位置にそれぞれ1個以上の自己走査形検出器を配置し、これらの各検出器を同一または異なる蓄積時間により電荷蓄積モードで動作させると共に各検出器に与える走査信号に関連を持たせたりえ各検出器出力を統合処理してあたかも1個の検出器による走査とみなせるようにする信号処理回路を備えた構成とすることにある。

以下図面により本発明を説明する。

まず、第2図により、自己走査形検出器の蓄積（露光）時間について述べる。蓄積時間とは、受光素子に直列に接続されているMOSスイッチが

(6)

を長く、光量の多い長波長領域では蓄積時間 T_s を短かくすることにより、第1図で述べた不都合点を除去できることになる。

第3図は本発明の一実施例を示す光学系配置図で、4は光源、5は入射スリット、6a及び6bは凹面回折格子、7及び8は自己走査形検出器である。6a及び6bは同じ特性のものが使用され、おのおのの回折光が干渉し合うのを防ぐために、プレーズの方向が矢印のように互いに反対で、かつその中心軸が紙面と垂直になるように配置している。図面では6aの方を故意にかたむけて、2個の検出器であることが判るようにしてある。従つて入射スリット5は、6aと6bに効果的に入射光を与えるような寸法にする。検出器7及び8はそれぞれ矢印の向きに走査するように配置している。光源4から出た光は入射スリット5を通り検出器6a、6bにより回折されてそれぞれ検出器7及び8に入射する。即ち、検出器7には波長が $\lambda_1 \sim \lambda_2$ なる短波長光が入り、検出器8には波長が $\lambda_{2+1} \sim \lambda_3$ なる長波長光が入り、それぞ

(4)

3個の検出器で $\lambda_1 \sim \lambda_3$ の全波長を走査するようになつている。なお、11は遮光防止用のバンドパスフィルタで、遮光の多い短波長領域をカバーする検出器7の前面に設けておく。従来はアパートチャエリアの長い1個の検出器で構成されていたためフィルタの位置決めが困難であつたが、本発明の構成によれば、検出器7がカバーする波長領域がせまいものとなつてることから、簡単に設けることが可能となる。

次に、本発明において使用する信号処理回路を第6図に示す。これは、第5図実施例での3個の検出器7、8、10に対する信号処理回路であるが、第3図及び第4図の実施例での検出器に対する場合も考え方は同じである。第6図において、12はマスター・クロック発生回路で、発生したクロック信号は検出器7、8、10とプリセットカウンタ15に入力される。プリセットカウンタ15には、検出器10の素子ビット数に数ビットの余裕をもつた値がセットしてあり、入力クロック信号のクロック数をカウントし、プリセット数

ゲートバルス時間だけオンして供給を外部回路に出力し、次にオフとなり、次に再びオンとなるまでの時間で、このオフの間、受光素子は外部回路と切り離されているから、その間中、素子は入射光を受けて光電流を並列容量に供給し続ける。この期間が蓄積時間である。従つて、微弱光に対しては、この蓄積時間を長くすることで大出力が得られることになる。検出器に、設定したある蓄積時間を考えることを、検出器を電荷蓄積モードで動作させると呼ぶ。ただし、蓄積時間をあまり長くすると受光素子の暗電流の影響が大きくなるために、限度がある。第2図はこれらの関係を示したもので、蓄積時間 T_s をパラメータとして、入射光量と検出器の出力との関係を示している。5.1は飽和出力レベル、5.2はノイズレベル、DRはダイナミックレンジである。第2図を見て判るように、出力一定のもとで光量と蓄積時間 T_s とは反比例関係にあり、蓄積時間 T_s を1桁増せば、1桁弱い光量まで検出できる。このことから、光量の少ない短波長領域では蓄積時間 T_s 。

(7)

れ入射光量に最適な蓄積時間 T_s になるように設定されて検出器7、8の走査回路（第6図の信号処理回路において詳述する）で $\lambda_1 \rightarrow \lambda_2 \sim \lambda_{2+1} \rightarrow \lambda_3$ に走査されるようになつている。そして検出器7、8の出力信号は $\lambda_1 \sim \lambda_3$ の波長領域を連続走査したように統合される。

第4図は本発明の他の実施例図で、これは、回折格子としてRの異なる6、9の2つを光軸上に配置した場合である。

第5図は本発明のさらに他の実施例を示すもので、2つの回折格子6a、6bは第3図の場合と同じく光軸上の同一位置に配置されるが、検出器をさらに追加して、回折格子6aの回折光 $\lambda_1 \sim \lambda_2$ を検出器7で受け、回折格子6bの回折光 $\lambda_{2+1} \sim \lambda_3$ を検出器8で受け、さらに回折格子6aの回折光 $\lambda_{2+1} \sim \lambda_1$ を検出器10で受ける構成とするものである。このような構成とすることにより、特定の波長に影を作ることなく連続した波長光を検出できる。また、各検出器7、8及び10はそれぞれ最適な蓄積時間 T_s に設定され、

(9)

に等しくなると出力バルス24が発生して検出器10とカウンタ14に入力され、カウンタ14では入力されたバルスを分周して出力バルス23を発生して検出器8に入力し、検出器8に適当な蓄積時間T₈を与える。さらに出力バルス23はカウンタ13に入り、ここでも分周されてその出力バルス22が検出器7に入力され、検出器7に適当な蓄積時間T₇を与える。そして各検出器7, 8, 10の出力19, 20, 21はそれぞれマルチブレクサ16のスイッチS₁, S₂, S₃の端子に入力され、ここで制御バルスG₁~G₃によりスイッチS₁~S₃でセレクトされ、演算増幅器17で電流電圧変換され、出力端子25より出力される。

第7図は第6図の各部信号のタイムチャートであり、カウンタ13の出力バルス、即ち検出器7のスタートバルス22は、検出器7が最も短波長(微弱光)領域に配置されたために蓄積時間T₇を長くとつておき、このバルス間隔をT₇₁と設定する。カウンタ14の出力バルス、即ち検出器

(11)

が切れ目なく取り出される。

以上説明したように、本発明によれば、広い波長領域でSN比向上及び迷惑低減が可能となり、さらには、低価格の小型検出器も自由に組合せられるようになり、波長範囲も拡大できるなど、製品価格及び応用範囲の点でもその効果は大きい。

なお、前述の実施例説明において、第3~第5図で回折格子の配置は直入射としたが、これは他のマウント法でも何等差支えなく、また検出器の走査方向が短波長→長波長となつてゐるが、これもそれに限らず長波長→短波長の走査も可能であり、さらに、各検出器ごとに蓄積時間T₇を別々に設定するとして説明したが、光量にそれほど大きな違いがなければ、同一の蓄積時間としても差支えない。また、第6図においてマルチブレクサのスイッチS₁~S₃を制御バルスG₁~G₃で切換える方式としないで、任意の信号のみに固定すれば、各検出器7, 8, 10の信号を独立に得ることが可能である。

図面の簡単な説明

(13)

-520-

特開昭54-113384(4)

8のスタートバルス23も同様に検出器8にT₈なるバルス間隔を与える。また、検出器10では、入射光量の最も大きい長波長領域に配置されることから、特に蓄積時間T₈を長くせず、最小走査周期即ち素子数/クロック周波数に若干の余裕を持たせたT₁₀なるバルス間隔に設定する。検出器7のスタートバルス22はカウンタ14の出力バルス23を分周してタイミングをとつて得られ、この出力バルス23はまたプリセットカウンタ15の出力バルス24を分周してタイミングをとつて得られる。これらのバルス信号22, 23, 24が検出器7, 8, 10のスタートバルスとなり、その結果、出力19, 20, 21としては、各スタートバルスの立ち上がり位置から素子数N₁, N₂, N₃の連続した出力が、それぞれ蓄積時間T₇₁, T₈₁, T₁₀₁の時間間隔で、それぞれ数素子分オーバラップした形で発生する。これらの出力19, 20, 21は、マルチブレクサ16への制御バルスG₁~G₃でセレクトされ、最終的には出力端子25より、1, ~1, の出力

(12)

第1図は従来技術の説明のための検出器及び光源の分光特性図、第2図は自己走査形検出器の蓄積時間の説明図、第3図~第5図はそれぞれ本発明実施例を示す光学系配置図、第6図は第5図に使用する信号処理回路の実施例図、第7図は第6図中の各部信号のタイムチャートである。

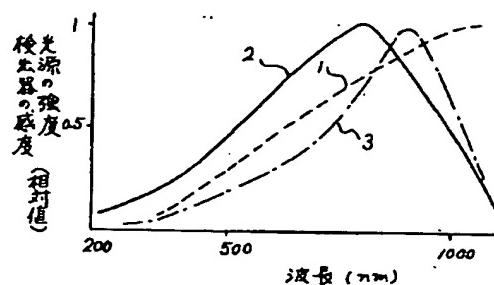
4…光源、5…入射スリット、6a, 6b…四面回折格子、7, 8, 10…自己走査形検出器、11…バンドパスフィルタ、12…マスター・クロック発生回路、13, 14…カウンタ、15…プリセットカウンタ、16…マルチブレクサ、25…出力端子。

代理人弁理士高橋明夫

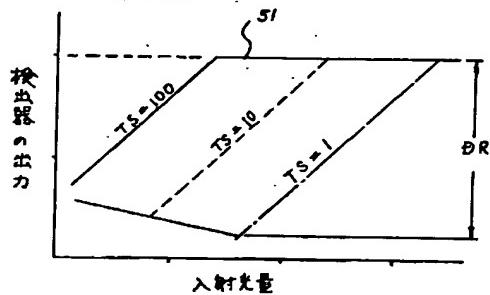


(14)

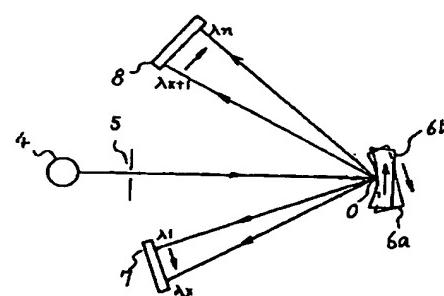
第1図



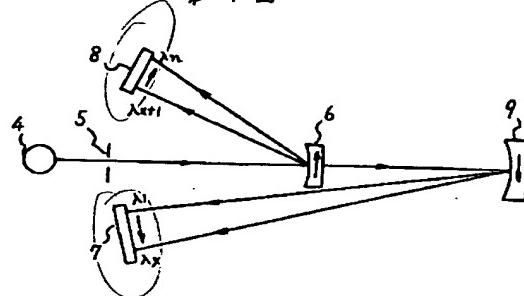
第2図



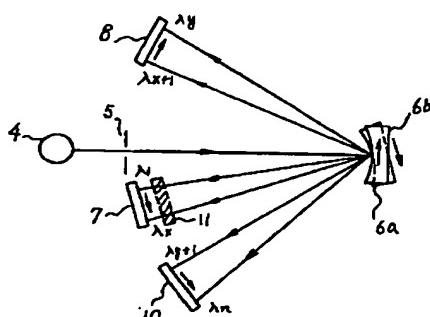
第3図



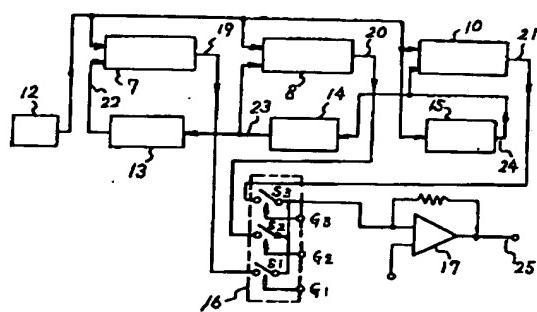
第4図



第5図



第6図



第7図

